



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199405

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01.12.77
(21) (PV 7985 - 77)

Právo přednosti od 02.12.76
(BU-825)

Maďarská lidová republika

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 59/14

(40) Zveřejněno 31.10.79
(45) Vydáno 31.01.83

(75)

Autor vynálezu

H u i s z József,
S e r e s Emilia a
P a l á g y i Tivadar dr., Budapešť (MLR)

(54)

ZPŮSOB VÝROBY MODIFIKOVANÝCH EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

Předmětem vynálezu je způsob výroby modifikovaných epoxidových pryskyřic, schopných vytvářet tenké povlaky vysoké pružnosti, reakcí epoxidových pryskyřic s polyisokyanáty.

Vynález rovněž zahrnuje nátěrové směsi, připravené z těchto modifikovaných epoxidových pryskyřic.

Jak známo, jsou epoxidové pryskyřice řetězové polymery, mající reaktivní koncové epoxyskupiny a hydroxyskupiny vázané na uhlíkový řetězec. Se vzrůstající molekulovou hmotností se rovněž zvyšuje počet obsažených hydroxyskupin.

Epoxidové pryskyřice jako takové se jen zřídka používají pro vytvoření nátěrů; jako povlakotvorných činidel samotných je možno použít jen tak zvaných fenoxypyskyřic, to jest epoxidových pryskyřic o vyšší molekulové hmotnosti (přibližně 30 000).

Epoxidovými pryskyřicemi, používanými při přípravě nátěrových hmot s rozpouštědlem nebo bez něho, nebo při přípravě lisovacích pryskyřic, jsou epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti v rozmezí 300 až 4000. Tyto epoxidové pryskyřice o nízké molekulové hmotnosti se přemění v povlaky nebo bloky o požadovaných vlastnostech polyadiční reakcí za použití síťovacích činidel. Vlastnosti povlaků nebo bloků tedy závisí zčásti na molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice a zčásti na povaze použitého síťovacího činidla.

Při výrobě příčně zasíťovaných epoxidových pryskyřic se nejčastěji používá polyaminů a polyamidů. Tyto reakční složky reagují s epoxidovými skupinami pryskyřice. Méně často se jako síťovací činidla používá polyisokyanátů, které reagují s hydroxyskupinami, přičemž ponechávají epoxidové skupiny nedotčeny.

Nevýhodou použití síťovacích činidel polyisokyanátového typu je poměrně krátká doba zpracovatelnosti a choulostivost vůči vodě. Vzhledem k této následně jemnované vlastnosti vyžadují tato síťovací činidla použití rozpouštědel a pigmentů dokonale zbavených vody.

Provádí-li se síťování za použití polyaminů nebo polyamidů, není tato reakční soustava citlivá na stopová množství vody a doba zpracovatelnosti je rovněž přijatelná. V mnoha případech však se získá velmi tvrdý povlak, který je často pro určité účely příliš tuhý; tak například prostřední vrstvy emailového nátěru, vytvořené z takovýchto pryskyřic, se velmi obtížně brousí. Další nevýhodou těchto tvrdých povlaků je, že jejich pružnost není pro mnoho účelů použití dostatečná, a že další vrstva nátěru dobře přilne k takovýmto povlakům pouze tehdy, je-li nanesena do 24 hodin.

Vpodstatě existují tři způsoby, jak zmenšit tvrdost a zvětšit pružnost epoxidových pryskyřic (viz. F.M.Depke, Fette, Seifen, Anstrichmittel 65, str. 1045 (1963)), totiž

- a) přímísením změkčovaadel k pryskyřici (vnější změkčení),
- b) vpravením sloučenin se změkčovacím účinkem do molekul epoxidových pryskyřic (vnitřní neboli chemické změkčení) a
- c) použitím síťovacích činidel, čímž se získají pružnější produkty.

Změkčení epoxidových pryskyřic představuje až dosud nerozřešený problém, poněvadž i nejlepší metody zhoršují mechanické vlastnosti a chemickou odolnost. Kromě toho jen velmi málokterá ze známých změkčovaadel jsou kompatibilní s epoxidovými pryskyřicemi (jedním z těchto změkčovaadel je dibutylftalát), a i tato změkčovadla značně zhoršují vlastnosti výsledných povlaků. Proto vnější změkčování epoxidových pryskyřic nevede k požadovaným výsledkům (viz. C.A.May, Y.Tanska, Epoxy Resins Chemistry a Technology, vydavatelství Marcel Dekker Inc., New York, 1973, str. 305).

Byly činěny pokusy změkčit epoxidové pryskyřice chemickými změkčovadly, tak například zavedením polysulfidů, mastných amidů nebo polyesterů s volnými karboxylovými skupinami do molekul epoxidových pryskyřic. Tyto pokusy však byly bezúspěšné, poněvadž po zavedení výše uvedených sloučenin vstupuje část epoxidových skupin rovněž do reakce, čímž se zmenšuje možnost dalšího zesíťování.

Ze síťovacích činidel, skýtajících pružnější a plastičtější povlaky, jsou nejrozšířenější polyamidy dimerovaných mastných kyselin (viz. W.A.Reise, Metall-Lacke, nakladatelství, W.A.Colomb, Stuttgart, 1965 str. 136). Pro povlaky na kovech nebo pro základní barvy s plnivem však ani produkty, získané

s výše uvedenými síťovacími činidly nejsou uspokojivé s hlediska pružnosti a brousitelnosti. Tak například epoxidové pryskyřice, zesíťená s polyaminoamidem, nemůže být úspěšně použita jako pojivo pro základní nátěrové barvy s plnivem nebo na prostřední vrstvy emailového nátěru, které se později mají brousit jemnozrnným brusným papírem, poněvadž výsledný povlak se obtížně brousí následkem své nadměrné tvrdosti.

K získání pružnějších povlaků je rovněž známo, použití předpolymerů, obsahujících volné isokyanátové skupiny a sestávajících z hydroxysloučenin (například polyetherů obsahujících hydroxylové skupiny nebo polyolů o vysoké molekulové hmotnosti) a diisokyanátů nebo polyisokyanátů jakožto síťovacích činidel pro epoxidové pryskyřice (viz. Doyle: The Development and Use of Polyurethane Products, nakladatelství McGraw-Hill Book Company, New York, 1971, str. 294-297). Nevýhodou této metody však je, že vede k nerozpustnému a netavitelnému zesíťnému produktu.

Další nevýhodou síťovacích činidel se změkčovacím účinkem je, že se musí používat ve velkých množstvích vzhledem k epoxidové pryskyřici (viz. F.M. Depke: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 65, str. 1044 - 1049 (1963)).

Účelem vynálezu je, poskytnout způsob výroby epoxidové pryskyřice, která, je-li podrobena zesíťení o sobě známým způsobem, skýtá pružnější a měkčí povlaky než známé pryskyřice, a která, nanáší-li se více vrstev než jedna, umožňuje delší časové intervaly mezi nanesením po sobě následujících vrstev.

Vynález spočívá na poznatku, že uvedeným požadavkům je plně vyhověno epoxidovými pryskyřicemi, u nichž se část hydroxylových skupin nechá reagovat s polyisokyanátem předem zvolené viskozity a obsahu skupin -NCO.

Vynález se proto týká způsobu výroby modifikované epoxidové pryskyřice, která vytváří povlaky o vyšší pružnosti po příčném zesíťení, reakcí epoxidové pryskyřice s polyisokyanátem. Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že jako epoxidové složky se použije epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti v rozmezí 320 až 4200 a o hydroxylovém čísle v rozmezí 0,06 až 0,45, a jako polyisokyanátové složky se použije polyisokyanátu o viskozitě v rozmezí 6000 až 95000 cP a o obsahu skupin -NCO v rozmezí 1,6 až 28 % hmotnostních, s výhodou v rozmezí 2,5 až 3,5 % hmotnostního, v množství nejméně 3 % hmotnostní, s výhodou 10 až 30 % hmotnostních, vztaženo na hmotnostní množství epoxidové pryskyřice.

Vynález rovněž popisuje modifikované epoxidové pryskyřice, připravené výše uvedeným postupem, jakož i nátěrové směsi, obsahující tyto modifikované epoxidové pryskyřice.

Modifikované epoxidové pryskyřice, vyrobené způsobem podle vynálezu, mohou obsahovat i více než 100 % hmotnostních polyisokyanátu, vztaženo na hmotnostní množství epoxidové složky, avšak v takovýchto případech se vlastnosti, charakteristické pro epoxidové pryskyřice, stanou u výsledných produktů méně výraznými.

Přidají-li se k modifikovaným epoxidovým pryskyřicím vyrobeným způsobem podle vynálezu, rozpouštědla, a/nebo pigmenty a/nebo plnivá, získají se nátěrové směsi, které mohou být zesíťeny známým způsobem. Jako síťovacích činidel se výhodně používá polyamidů mastných kyselin, polyaminů, aminových aduktů nebo etherifikovaných fenolických pryskyřic. Nátěrové směsi, které rovněž obsahují síťovací činidlo, je možno nanášet známým způsobem na povrchy určené k pokrytí, například štětcem, válečkem, stříkáním atd. Podle povahy použitého síťovacího činidla se nanesený povlak může vytvrdit buď při teplotě místnosti nebo tepelným zpracováním.

Hlavními výhodami modifikovaných epoxidových pryskyřic, vyrobenými způsobem podle vynálezu, jsou tyto vlastnosti:

a) Vzhledem ke svým nezměněným epoxidovým skupinám mohou být tyto pryskyřice zesíťeny obvyklými síťovacími činidly.

b) Po zesíťení skýtají modifikované epoxidové pryskyřice, vyrobené způsobem podle vynálezu, povlaky vyznačující se až dosud nedosaženými pružnostmi. Těchto rovlnaků lze velmi výhodně použít jako pojiv pro snadno brousitelné základní barvy s plnivý a na prostřední vrstvy emailových nátěrů, a jako vnitřních povlaků pro tuky a kovové nádoby na aerosolové směsi.

c) V závislosti na molekulové hmotnosti, množství a obsahu reaktivního isokyanátu v polyisokyanátu, zreagovaném s epoxidovou pryskyřicí, je možno v širokých mezích měnit tvrdost povlaku, vytvořeného ze získaného produktu.

d) Epoxidové povlaky, připravené zesíťením modifikovaných epoxidových pryskyřic vyrobených způsobem podle vynálezu, se vyznačují příznivou pružností i v tlustých vrstvách na kovovém povrchu, a vzniklé povlaky se přizpůsobují tepelnému roztažení kovového podkladu bez popraskání.

e) Nanášejí-li se modifikované epoxidové pryskyřice, vyrobené způsobem podle vynálezu, na povrchy v několika vrstvách spolu se síťovacími činidly, lnou jednotlivé vrstvy k sobě dobře, i když se každá další vrstva nanáší na povrch více než 24 hodiny po zatvrdnutí předchozí vrstvy; mezi nanášením jednotlivých vrstev může uplynout i několik týdnů, což je obzvláště výhodné při natírání velkých předmětů.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady, na něž však jeho rozsah nikterak není omezen.

Příklad 1

70 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 900 a hydroxylovém čísle 0,25 se roztaví a tavenina se zahřeje na teplotu v rozmezí 90 až 100 °C. Pak se k tavenině za stálého míchání přidá 30 dílů hmotnostních polyisokyanátu o viskozitě 80 000 cP a o obsahu skupin -NCO 2,4 % hmotnostního. Reakční směs se zahřeje na teplotu 140 až 160 °C a na této teplotě se udržuje za stálého míchání. Každých 30 minut se ze směsi odebere

vzorek, který se rozpustí ve stejném množství směsi 50 dílů hmotnostních xylenu a 50 dílů hmotnostních butanolu. Doba výtoku výsledného roztoku se měří kalibrovanou nádobou č. 4 podle předpisů maďarské normy 9 650/3-73. Jakmile doba výtoku roztoku dosáhne 80 až 90 sek. (asi po 2 hodinách reakce), reakce se přeruší ochlazením a produkt se rozpustí ve směsi 50 dílů hmotnostních xylenu a 50 dílů hmotnostních isobutanolu.

100 dílů hmotnostních výsledné modifikované epoxidové pryskyřice se zesítí se 40 až 50 díly hmotnostních polyamidu mastné kyseliny. Získaný povlak je měkčí než povlak, vytvořený z běžné nemodifikované epoxidové pryskyřice. Tvrdost povlaku vytvořeného z modifikované epoxidové pryskyřice je 38 %, zatímco tvrdost filmu, vytvořeného z nemodifikované epoxidové pryskyřice za jinak stejných podmínek, je 74 % (stanovené Parsonovou metodou podle maďarské normy 9640/4-71).

Opakuje se výše popsany postup, avšak mění se poměr epoxidové pryskyřice k polyisokyanátu, jak je uvedeno v tabulce I. Použitá epoxidová pryskyřice a polyisokyanát mají tytéž vlastnosti jak výše uvedeno. Hodnota tvrdosti výsledných povlaků jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Složení pryskyřice	Tvrdost (zjištěná Parsonovou metodou)
nemodifikovaná epoxidová pryskyřice	74 %
90 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice + 10 dílů hmotnostních polyisokyanátu	56 %
80 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice + 20 dílů hmotnostních polyisokyanátu	44 %
70 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice + 30 dílů hmotnostních polyisokyanátu	38 %

Z údajů v tabulce I zřetelně vyplývá, že se tvrdost zesíťené epoxidové pryskyřice zmenšuje se zvyšujícím se obsahem polyisokyanátu.

Příklad 2

K 90 dílům hmotnostním epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 380 a hydroxylovém čísle 0,08 se přidá 10 dílů hmotnostních polyisokyanátu o obsahu skupin -NCO 3,5 % hmotnostního a viskozitě 80 000 cP. Směs se za míchání zahřívá při teplotě v rozmezí 110 až 120 °C. Po 30 minutách se směs ochladí a přidá se k ní 10 dílů hmotnostních butylglycidyletheru jako aktivního ředidla. Doba výtoku směsi je v rozmezí 450 až 500 sekund (měřeno kalibrovanou nádobou č. 4 podle předpisů maďarské normy 9650/3-73).

V 60. dílech hmotnostních výše uvedené směsi, obsahující modifikovanou epoxidovou pryskyřici a aktivní ředidlo, se disperguje 20 dílů hmotnostních pigmentu a 20 dílů hmotnostních plniva. K získané disperzi se před použitím přidá 30 dílů hmotnostních aromatického polyaminového síťovacího činidla. Získaná nátěrová hmota, neobsahující rozpouštědlo se může výhodně použít k vytvoření povlaků na betonu a kovových plochách, poněvadž je pružnější než nátěrová hmota o jinak stejném složení, která však obsahuje nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici. Pružnosti obou uvedených povlaků jsou 4,2 mm a 0,5 mm (stanoveno Erichsenovým přístrojem podle předpisů maďarské normy č. 9640/6-74).

Příklad 3

15 dílů hmotnostních polyisokyanátu o obsahu skupin -NCO 3,5 % hmotnostního a o viskozitě 80 000 cP se přidá k 15 dílům hmotnostním epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 380 a hydroxylovém čísle 0,08 a získaná směs se míchá 30 minut při teplotě 100 až 120 °C. Pak se směs ochladí a rozpustí ve směsi 10 dílů hmotnostních xylenu a 10 dílů hmotnostních ethylglykolacetátu. V této směsi se rozptýlí 30 dílů hmotnostních pigmentu a 20 dílů hmotnostních plniva. Před použitím se k výsledné suspenzi přidá 7,5 dílů hmotnostního aromatického polyaminového síťovačla.

Tímto postupem se získá nátěrová hmota s nízkým obsahem rozpouštědla, kterou je možno nanášet na různé povrchy štětcem i v tlusté vrstvě. K získanému povlaku přilne další vrstva velmi dobře i tehdy, nanášeli se až po uplynutí týdne.

Příklad 4

20 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 3800 a o hydroxylovém čísle 0,40 se rozpustí ve směsi 7 dílů hmotnostních cyklohexanonu, 3 dílů hmotnostních xylenu a 11 dílů hmotnostních butylacetátu. Ke vzniklému roztoku se za míchání přidá 1 díl hmotnostní polyisokyanátu s obsahem skupin -NCO 3,5 % hmotnostního a o viskozitě 8000 cP a vzniklá směs se míchá po další 2 hodiny při teplotě v rozmezí 110 až 120 °C. K výslednému roztoku, obsahujícímu modifikovanou epoxidovou pryskyřici, se přidá 13 dílů hmotnostních etherifikované fenolické pryskyřice v 65%ním hmot./hmot. butanolovém roztoku, směs se zředí směsí 20 dílů hmotnostních ethylglykolu, 4 dílů hmotnostních ethyldiglykolu, 6 dílů hmotnostních diacetonalkoholu, 6 dílů hmotnostních butylacetátu a 7 dílů hmotnostních methylethylketonu, načež se pak přidají 2 díly hmotnostní 10%ního butanolového roztoku kyseliny fosforečné.

Po nanesení vzniklého roztoku na vnitřní povrch kovového obalového materiálu (na tuby nebo nádoby na aerosolové směsi) a po 15 minutovém tepelném zpracování při teplotě 180 °C a 4 minutovém zpracování při teplotě 260 °C se

získá pružný povlak; odolný vůči materiálům které se do obalů mají plnit. Povlak výborně snáší tvarovací operace (vytvoření hrdla, ostré zahnutí tub a pod.), prováděné po nanesení povlaku. Na rozdíl od těchto povlaků dochází při těchto operacích u povlaků téhož složení, které však obsahují nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici, často k jejich popraskání.

Příklad 5

44 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 1400 a hydroxylovém čísle 0,34 se rozpustí ve směsi 24 dílů hmotnostních ethylglykolacetátu a 24 dílů hmotnostních xylenu. Za míchání se ke vzniklému roztoku přidá 2,2 dílu hmotnostního polyisokyanátu s obsahem skupin -NCO 22 % hmotnostních a o viskozitě 10 000 cP a směs se míchá při teplotě v rozmezí 110 až 120 °C po dobu 45 až 60 minut. Během reakce se doba výtoku roztoku, měřená kalibrovanou nádobou č. 4 podle předpisů maďarské normy 9650/3-73, zvýší z 80 sekund na 180 sekund.

K získanému roztoku modifikované epoxidové pryskyřice se před použitím přidá 6 dílů hmotnostních polyaminového síťovacího činidla. Tento lak na bázi epoxidové pryskyřice vytváří pružné povlaky, k nimž další vrstva velmi dobře lne, i když se nanáší až po několika dnech.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Způsob výroby modifikovaných epoxidových pryskyřic, schopných vytvářet tenké povlaky vysoké pružnosti po zesítní, reakcí epoxidové pryskyřice s polyisokyanátem, vyznačující se tím, že jako epoxidové složky se použije epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti v rozmezí 320 až 4200 a o hydroxylovém čísle v rozmezí 0,06 až 0,45 a jako polyisokyanátové složky se použije polysokyanátu o viskozitě v rozmezí 6000 až 95000 cP a s obsahem skupin -NCO v rozmezí 1,6 až 28 % hmotnostních, v množství nejméně 3 % hmotnostní, vztaženo na hmotnostní množství epoxidové pryskyřice.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije polyisokyanátu s obsahem skupin -NCO v rozmezí 2,5 až 3,5 % hmotnostního.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se polyisokyanátu použije v množství v rozmezí 10 až 30 % hmotnostních, vztaženo na hmotnostní množství epoxidové pryskyřice.